DIALOG(R)File 347:JAPIO

(c) 2002 JPO & JAPIO. All rts. reserv.

02578249

Image available

TRANSPARENT ELECTRICALLY CONDUCTIVE FILM

PUB. NO.:

63-195149 [JP 63195149 A]

PUBLISHED:

August 12, 1988 (19880812)

INVENTOR(s): MIZUHASHI MAMORU

TADA MASASHI

MATSUI TAKESHI

APPLICANT(s): ASAHI GLASS CO LTD [000004] (A Japanese Company or

Corporation), JP (Japan)

APPL. NO.:

62-027368 [JP 8727368]

FILED:

February 10, 1987 (19870210)

INTL CLASS:

[4] C03C-017/23; H01L-031/04

JAPIO CLASS: 13.3 (INORGANIC CHEMISTRY -- Ceramics Industry); 42.2

(ELECTRONICS -- Solid State Components)

JOURNAL:

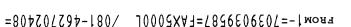
Section: C, Section No. 552, Vol. 12, No. 479, Pg. 78,

December 14, 1988 (19881214)

ABSTRACT

PURPOSE: To obtain a transparent electrically conductive film having excellent plasma reaction as well as corrosion resistance in a reducing atmosphere and suitable as substrates for solar cells, etc., by forming a protective film consisting of TiC (doped with H(sub 2)) on the surface of a transparent electrically conductive film consisting essentially of indium oxide or tin oxide.

CONSTITUTION: A transparent electrically conductive film 2 consisting essentially of indium oxide, such as tin-doped indium oxide, etc., containing 0.5-30wt.% tin or electrically conductive film 2 consisting essentially of tin oxide, such as fluorine-doped tin oxide, etc., containing 0.1-5wt.% fluorine is formed on a substrate 1, such as soda-lime silicate glass plate, etc., as necessary, having an alkaline barrier film 4, consisting essentially of an oxide, such as SiO(sub 2), Al(sub 2)O(sub 3), ZrO(sub 2), etc., and formed thereon by a sputtering, vacuum deposition method, etc. TiC optionally doped with <=50% (atomic ratio) hydrogen is then formed as a protective film 3 having 10-100 angstroms thickness on the electrically conductive film 2 by, e.g. a sputtering method.



⑩ 日本国特許庁(JP)

⑩特許出願公開

[®] 公開特許公報(A) 昭63 - 195149

@Int.Cl.4

識別記号

庁内整理番号

❸公開 昭和63年(1988)8月12日

C 03 C 17/23 H 01 L 31/04 8017-4G B-6851-5F

審査請求 未請求 発明の数 1 (全7頁)

②発明の名称 透明電導膜

②特 願 昭62-27368

纽出 願 昭62(1987)2月10日

砂発明者 水橋

衛 神奈川県横浜市旭区白根町1219-47

の発明者 多田 昌 史の発明者 松井 雄 志

神奈川県横浜市神奈川区三枚町543-7 神奈川県横浜市旭区館ケ峰2-59-1 旭硝子館ケ峰寮

東京都千代田区丸の内2丁目1番2号

冗代 理 人 并理士 拇村 緊郎 外1名

89 AO 19

1、 庭明の名称

适明范導膜

- 2. 特許請求の範囲
 - (1) 酸化インジウム、又は酸化錫を主成分とする透明電導際の表面に、炭化チタン、又は水素がドープされた炭化チタンからなる保護膜を形成したことを特徴とする耐食性の改善された透明電導膜。
 - (2) 水素を原子比で50%以下含む液化チタンからなる保設膜を形成したことを斡旋とする特許額水の範囲第1項記憶の透明電路膜。
 - (3) 保遊股の厚みが10~100 Aであることを特数とする特許請求の範囲第1項記載の透明電源膜。
- 3 , 発明の詳細な説明
- [産業上の利用分野]

木発明は、耐食性のある透明電線膜、特に太 陽電池用滤板として最適な透明電線膜に関する ものである。

[従来の技術]

一般に、可視光電域において透明で、かつでは他を中する透明性の限は、被晶ディスプレイなど新しいディスプレイかど新しいディスプレイカンにおける透明電板として使用では、カンボーマスク、その他各種用途の作用では、のために透明が多点を設けるが開発として使用である。これらの透明ではは、が明めたの方は、より低低化のところ約10~12。cm程度のものが行られている。

[苅切の解決しようとする問題点]

この様に、透明電解膜、特に酸化インジウム 膜は、電器性では、優れた特性を持っている が、耐酸性や耐益元性を検討するときわめて弱 い版である。例えば 100%循環の塩酸中にガラ

ス板上に 500~1000人の股以の酸化インジウム を飛者して形成した段を役換すると、1~3秒 で溶去してしまい全く使いものにならないとい う場合もある。又酸化インジウムは酸素欠乏型 の透明電解膜であり、ドナー型の存電性を有す る。この仮にあっては、インジウムと酸素との 結合が弱いため、水泉を含む高温器頭気または プラズマ中でのイオン衝撃を行なうと静型が進 **建して金属インジウムが折出して失通してしま** う。この事は、この酸化インジウム膜を太陽電 他用半導体膜として使用する際、大きな問題と なる。というのは、現在、太陽電池用半導体膜 として使用されているフモルファスシリコン膜 は水素プラズマを用いたプラズマCVD兆に よって作成する事が主流だからである。かかる 周題点の解決法として、酸化インジウム膜の上 にブロッキング層として別の層を形成すること が考えられる。

酸化鍋膜をこのブロッキング層として用いる 事が投案されているが(特朗昭 58 - 218704号)、

とする透明電源膜としては、フッ素が酸化鍋に対し 0.1~ 5重量%、好ましくは 0.3~ 2重量%程度含有され、電源性が付与されたフッ素ドープ酸化鍋電源膜、あるいはアンチモンが酸化鍋に対し、0.1~30重量%、好ましくは 0.3~5 重量%程度含有され、電源性が付与されたアンチモン・ドープ酸化鍋電源膜である。

かかる鍋ドープ酸化インシウム電源限は、スプ酸化インシウムでは、真空蒸光・一プ酸化鶏では、などによってき、又ファ素ドープ酸化鶏では、は、CVD法(Chemical vapor deposition)、スペンとができ、文字をおおないでき、アフングは、本では、などによって製造することができる。光学の対象によって、その膜が決定されるが、通常などによって、その膜が決定される。とは、500人~ 2μm程度の範囲である。

上配した透明電路膜2を形成する基体1とし

耐プラズマ反応性という点では充分ではない。 【周辺点を解決するための手段】

木苑明は、前述の問題点を解決すべくなされたものであり、酸化インジウム、又は酸化鉛を主成分とする透明電路膜の表面に安化チタン。 又は水溝がドープされた安化チタンからなる保護股を形成したことを特徴とする耐食性の改存された透明電路限を提供するものである。

以下、本苑切を更に詳細に説明する。

第1、2回は、本発明に係る透明他群殿の変施階級を示した図而であり、1は悲体、2は酸化インジウム、又は酸化鍋を主成分とする透明電路膜、3は炭化チタン、又は水素がドープされた炭化チタンからなる保護膜、4はアルカリバリヤー膜を示す。

本発明における酸化インジウムを主成分とする透明電路膜としては、錫が酸化インジウムに対し 0.5~30重量%、好ましくは 5~10重量%程度含有され、電路性が針与された鍋ドープ酸化インジウム電路膜であり、又酸化錫を主成分

ては、透明性、光学的特性、耐久性、電気的特 性質の点から、ソーグライムシリケートガラス 板、アルミノシリケートガラス板、個柱酸塩ガ ラス板、リチウムアルミノシリケートガラス 板などのアルカリ含有ガラス板、低アルカリ合 対ガラス板、あるいは無アルカリガラス版、石 **炎ガラス板などが釘ましいが、場合によっては** 透明性プラスチック板、あるいは透明性プラス チックフィルムを使用することもできる。な お、ソーダライム・シリケートガラス仮などの アルカリ合有ガラス版、あるいは低アルカリ合 **羽ガラス板においては、その姿面のアルカリ成** 分が宿山して、その上に形成された透明電源膜 にヘイズ(曇り)が死生する場合があるので、 これを助止するために上記ガラス板の透明電視 膜形成原側に、SiO1. Al201.2101などの酸化物 を主体とするアルカリバリヤー殴4を形成して おくのが好ましい。

本処則においては、酸化インジウム、又は酸化锅を主成分とする透明電視膜の耐食性、特に

特開昭63-195149(3)

耐プラズマ性を向上するために炭化チタンからなる保護膜が形成される。特に好ましくは、水素がドープされた炭化チタンからなる保護膜が使用される。かかる水素がドープされた炭化チタン酸としては、水素を原子比で50%以下含む炭化チタンからなる膜、特に好ましくは水素含有の効果が充分に発揮される様に原子比で1~30%水器を含ませた炭化チタン腺が最適である。

炭化チタンは食塩と同じ形の低位格子を有する化合物であり、チタン原子が塩素イオンの位置に、炭素原子がナトリウムイオンの位置をしめている。金属なみの電源性、金属光沢を有し、不透原であり、合金の特性を有している。

全屈状態の特徴である外類電子の非局を化は 炭素原子がチタンの格子間に優入することによって失われることがない。 又、炭素の侵入に よってチタンの格子がより安定な状態となって いることが騒点と硬度の上昇からわかる。 皮化 チタンの硬度はモース硬さで 8~10であり、ダ

有にかった。 おからには、 ないでは、 ないでは、

しかし、殿厚が蒋くなるにしたがい、その分 わに不均一が生じやすく、耐プラズマ反応性の 面で特性が劣る傾向が生じる。従って、本鬼明 における保護膜の厚みは10~100 人、行ましく は20~50人の範囲が遺出である。

上記した様に空化チタン胶は、耐プラズマ性

イヤモンドに近(、化学的に安定であることが 知られている。

化学的に安定である特性は、チタンの格子間 にある炭素が反応し解離するのに大きな力学的 エネルギーを必要とすることから由来すると考 えられる。

プラズマに対する耐性については、非酸化物であるため、超元性プラズマに対して変化しにくいという事が考えられ、この事は、太陽電池川のアモルファスシリコンを成設する際、炭化チタンをオーバーコートとして透明電視膜の上に使用した場合、優れた性他を示すことを意味する。

又、前述のように皮化チタンは非局在化した 外類很子を持っており、これが伝導電子として 働き、バルク値として10・4~10・5 Q・cm 台の比 低抗を示す。かかる事実は、皮化チタン酸を透 明道過級の上にオーバーコートしても、太陽電 他用选板としてその価級抵抗の値に何らの支降 も分えることがない。この事事は全く電源性を

及び抵抗値のと昇をきたさないという利点があ る一方、吸収性のため70%以上の可視光透過率 がなかなか得られないという不復合がある。か かる点から、高可視光透過率と電磁性と耐ブラ ズマ特性とを同時に指足する様に炭化チタンに … 水霜をドープし、炭化チタン腹に水霜を含有さ せ、電視性及び耐プラズマ反応性を残したまま 川祖光通過率を向上させた設が有効である。 特に、かかる水素は炭化チタンに対し原子比で 50%以下、更に好ましくは1~30%世化チタン 腹に含ませることにより、電源性、高透過率及 び削プラズマ反応を同時に向上させることがで きる。なお、皮化チタン膜中に水器を原子比で 50%より多く含ませると絶縁性が高くなり、近 明心的膜の上に保護膜として形成した場合、大 殿准拠としてその面疑抵抗をと外させ、その性 他に文章をきたすこととなり好ましくない。史 化チタンに水深を腐入した場合の保護膜におい ては、この場合の特性、即ち軍尊性、耐プラズ 反応性を残したまま、可収光通過率を向しさせ

特開昭63-195149(4)

るという特性が充分発揮される様に未実の訴入 関合は原子比で1~30%が最適である。

かかる水楽を導入した炭化チタン腹の場合に おいても、その股厚は10~50人が最適である。

本発明における皮化チタン、又は水洗法との形成ととの形成などして、 文化チタンがあなる保護膜の形成などとの形成などの形成などのためでは、 で変数を動すって、 がいいが、上記に出ているが、上記に出ているが、上記に出ているが、上記に出ているが、上記に出ているが、上記に出ているが、は、で性をよって、ないののでは、、ラッカでは、、ファッカンでは、、ファッカンでは、、ファッカンでは、、ファッカンでは、、ファッカンでは、アーのでは、アーのでは、アーのでは、アーのでは、アーのでは、アーのでは、アールンは、アールンのである。

例えば、スパッタリング法によって成設する

20 vol%、残りをアルゴンガスとするのが最適である。

本発明の透明電導膜は、耐プラズマ反応性が 高いので、かかる透明電源性限上にプラズマ CVD法により各種膜を形成することができ る。従って、かかる透明電導膜はアモルファス 太陽電池用の透明電極として最適である。

アモルファス太陽電池を製造するに当っては、例えばガラス基板上に形成された本発明の透明電源膜上にプラズマ.C V D 法により、 p 型アモルファスSi膜、 i 型アモルファスSi膜、 a 型アモルファスSi膜を耐次形成して製造される。

【実施例】

以下、本発明の実施例を説明する。 実施例1

スパッター装置の真空室内の陰極上に10at% (原子比%) の類を含む金属インジウムのターゲットと皮化チタンのスパッタリング用ターゲットをそれぞれセットする。セリア研磨及び 場合には、スパッタリング製品の真空窓内にチ タンターゲット、又は炭化チタンターゲットを セットし、この真空室内にアルゴンガス、又は アルゴンガス及びメタンガスを導入し、かかる 次四気中で上記ターゲットに R F 電圧を印加し てスパッターを行なうことで透明電将股上に发 化チタンからなる保護膜が形成される。又、水 家を含む皮化チタンからなる保護膜を形成する ためには、真空室内にチタンターゲット、又は 炭化チタンターゲットをセットし、この真空室 内にアルゴンガス、メタンガス及び水楽ガスを **導入し、上配した様にかかるターゲットにRF** 711圧を印加してスパッタを行なうことで形成す る。チタンターゲットを使用してアルゴンガ ス、メタンガス及び水楽ガスを含む雰囲気中で スパッタリングする場合には、メタンガス10 ~50 val%、水梁ガス 5~20 val%、残りをア ルゴンガスとした雰囲気で行なうのが反適であ り、又炭化チタンターゲットを使用する場合に は、メタンガス 5~80 vol%、水泵ガス 0~

水洗により変而を洗作した1.1mm 以ソーダライ ムシリケートガラス基板を真空室内に入れ、勧 **拡放ポンプで 5.0×10.8 Torr以下まで換気す** る。又指板温度は 370℃程度に上げておく。 次に真型室内をAr:O2=82:38 の現合ガスで悩た し、 兵空度を 2.2×10⁻³farsにセットし、第一 インジウム合金ターゲットに 500VのDC電圧 を印加し、10分川プレスパッタを行なう。プレ スパッタ校、シャッターを開いて5分削スパッ タレたところ、膜厚1200人の透明な錫を10at% 含むlagOs 電視膜が得られた。次に真空を破ら ずに真空波中の獣脳気をAr; CH4 = 7:3 の現 合ガスに完全に殺換し、真空度を 2×10・4Torr に調節後、皮化チタンのターゲットに 500Vの DC電圧を印加して2分間スパッタを行った。 オーバーコートされた水梁がドープされた炭化 チタンの保護艇の胚圧は約80人であった。

このようにして称られた透明電路股は、水栗のドーブの割合が原子比で15%であり、その比低抗 2.5×10-4 Q - cm 、 可視光透過率80%で、

オーパーコートしなかったものとほとんど変化 なかった。

これらの透明電路膜益板上に通常のアモル ファスシリコン製造用プラズマCVD装置を使 用し、同姿質のチャンパー内を、袖仏似ポンプ によって 1×10-5Torr程度にまで排気した後 SiHaガスと1000ppm に水素で着駅されたBzHaガ スを体積比 l:l0でチャンバー内へ導入し、 R F 出力 5 W、 监板温度 2500で P 型フモル ファスシリコン膜を形成した技、ヒドラジンー 水和物を使用して用アモルファスシリコン設を エッチングして透明電路膜の比抵抗、透過率を 測定した。その鯖染、何もオーバーコートレな い脱では比抵抗が 1.6倍に、透過率が 0.8倍に 変化していたのに対し、本政施例の水業がドー プされた炭化チタンの保健膜をオーバーコート した股では比抵抗、透過率ともに全く変化して いなかった。

実施例 2

スパッター装設の真空室内の設備上に10al%

プされた炭化チタンの保護額の膜厚は約80人で あった。

このようにして得られた透明電視膜は、水素のドープの割合が原子比で10%であり、その比核抗 $2.5\times10^{-4}\Omega\cdot cs$ 、光透過率80%で、オーバーコートしなかったものとほとんど変化なかった。

 の餅を含む企配インジウムのターゲットと維粋 な企風チタンのスパッタリング用ターゲットを それぞれセットする。セリア研解及び水洗によ り表而を洗がしたシリカアルカリパイヤー股付 ソーダライムシリケートガラス粘板(板厚: 1.1mm)を真空室内に入れ、油拡散ポンプで 5.0 ×10-5 Torr以下まで排気する。又塩板温度は 370 で程度に上げておく。次に真空室内を A1:01-62:38 の弱合ガスで摘たし、真空度を 2.2 × 10⁻³ Torrにセットし、鍋ーインジウム合 金ターゲットに 500VのDC電圧を印加し、10 分川プレスパッタを行なう。プレスパッタ技、 シャッターを明いて5分間スパッタレたとこ ろ、股以 4200人の透明な鍋を10at%合む 1n70a 征存限が得られた。次に真空を破らずに真空室 中のお朋気をAt: CN4 = 1:1 の配合ガスに完 全に収換し、真空度を 2×10-47otrに調節後、 企成チタンのターゲットに 500VのDC双圧を 印加して1分川プレスパッタ後、2分朋スパッ タを行った。オーパーコートされた水光がドー

プされた炭化チタンの保護膜をオーバーコート した膜では比抗抗、透過率ともに全く変化して いなかった。

尖施例 3

アルカリバリャー膜としてCVD法により 形成されたSiO,膜(膜厚 800人)を製而に持 つシリカ・アルカリバリャー膜付ソーダ・ライ ム・シリケートガラス 花板 (板灯 2.0mm) を充 分に枕掛し、次いでこのガラス基板をCVD 装置に入れた。ガラス基板を 500℃に加熱し た後、このガラス拡板要面に四塩化鍋1×10-1 Q /分を1として蒸気(1.1×10-1mol/分)と水 **原気 30 、メチルアルコール1およびフッ酸1** を含む窒素ガスを吹き付け、約5000太/分で 1.0xt %のファ茶のドーピングされた酸化錫か らなる通明電源膜(膜厚4000A)を形成した。 次いで、炭化チタンのスパッタリング用ター ゲットがセットされたスパック発揮の真空室内 に上記通明推導限付ガラス諸板を入れ、該真空 巡内を 1.0×10-57crsまで俳気した後、Ar:

特開昭63-195149(6)

CH = 7:3 の親合ガスを入れ、真空度を 5×10・1 Torrに調節した後、炭化チタンのターゲットに2.0 KV のRF電圧を印加して1分間プレスパッタを行なった。 1分間スパッタを行なった。 オーパーコートされた水楽がドープされた皮化チタンの膜厚は約50人であった。このようにしてかられた透明電導膜は、水楽のドープ調合が原子比で10%であり、その比抵抗 3.0×10-4 Q·cm、透過率80%で、オーパーコートしなかったものとほとんど変化なかった。

これらの透明 電源限 基板上に通常のアモルファスシリコン製造用プラズマ C V D 类級のチャンパー内を抽拡散ポンとによって i×10-5 forr程度にまで排気した後、 SiHa ガスと1000ppm に水素で布取されたBrHs ガスを体験比 1:10でチャンパー内へ導入し、RF出力 5 W、 基板温度 250℃で P 型 ジルー 水和物を使用して同アモルファスシリコン膜を F 本ッチングして透明電源膜の比較が、透過率を

タしたところ、酸厚 6 20 0 A の 通明 な 編を 10 a t % 含む In 2 0 1 電 事 膜 が 得 られた。 次に 真空を 破 ら ずに 真空 室 中 の 雰 四 気 を A r ガ ス に 完 全 に 数 換 し、 真空 度 を 2 × 10 - 4 Torrに 調 即 後、 炭 化 チ タ ン の タ ー ゲ ッ ト に 50 0 V の D C 電 圧 を 印 加 し て 2 分 町 ス パ ッ タ を 行 っ た。 オ ー バ ー コ ー ト さ れ た 皮 化 チ タ ン の 保 機 膜 の 膜 厚 は 約 8 0 A で あ っ た 。

このようにして将られた敗化チタンからなる 透明健将隊は、比抵抗 2×10-4 Q·cm 、可視光 透過率78%で、オーバーコートしなかったもの とほとんど変化なかった。

制定した。その結果、何もオーバーコートしない版では比低抗が 1.8倍に、透過取 0.9倍に変化していたのに対し、本契施例の水器がドープされた炭化チタンの保護版をオーバーコートした膜では比低抗、透過率ともに全く変化していなかった。

火施例 4

水和物を使用して門アモルファスシリコン酸をエッチングして透明電 群膜の比抵抗、 透過率を 訓定した。 その新果、何もオーバーコートしない 脱では比抵抗が・1・7倍に、 透過率が 0.8倍に 変化していたのに対し、 本実施例の炭化チタンの 保護膜をオーパーコートした 既では比抵抗、 透過率ともに全く変化していなかった。

[発明の効果]

以上のように本発明によれば、透明電客膜、特に酸化インジウム膜又は酸化鍋膜の盘元性祭 関気中における耐プラズマ反応性を導しく向上 させることができる。このことは、アモルファ スシリコンを拡板とした太陽電池用落板とし て、この既構成物を使用することに非常に有利 である。

又、 本売明による炭化チタン酸、 又は木楽がドープされた炭化チタン酸は非常に硬質な膜であるから、 これらの腹をいわゆる太陽電池用の 凹凸構造膜に使用することによって、 その保護 層の働きをさせることができる。

特開昭63-195149(ア)

4 , 図面の簡単な説明

第1,2回は木発明に係る透明電導膜を説明 するための機断面図を示す.

2: 透明電源膜、

3:保護膜、 4:アルカリバリヤー膜

1 🗵

化温入 個材燈

